

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226706

(P2002-226706A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テマコード\* (参考)

C 0 8 L 81/02

C 0 8 L 81/02

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

// (C 0 8 L 81/02

(C 0 8 L 81/02

23:00)

23:00)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-22628 (P2001-22628)

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 松本 道吉

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 山見 純裕

愛知県名古屋市中村区名駅南1丁目24番30  
号 名古屋三井ビル本館10F 東レ株式会  
社名古屋支店内

(74) 代理人 100066865

弁理士 小川 信一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、優れた柔軟性及び耐衝撃性のバランスを有し、かつポリフェニレンスルフィド樹脂本来の特性である耐熱性、熱安定性、耐薬品性にも均衡して優れ、射出成形に好適であって構造体としても利用可能なポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を得る。

【解決手段】 (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂および (b) オレフィン系樹脂が組成物全体の80重量%以上を占め、(b) の含有量が (a) 100重量部に対し、15~42重量部である樹脂組成物であって、かつ、温度23℃、相対湿度50%の条件下、ASTM-D638に従って測定した引張り破断伸度50%以上を有し、かつASTM-D256に従って測定したアイゾット衝撃強度700 J/m以上を有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂および (b) オレフィン系樹脂が組成物全体の80重量%以上を占め、(b)の含有量が(a)100重量部に対し、15~42重量部である樹脂組成物であって、かつ、温度23℃、相対湿度50%の条件下、ASTM-D638に従って測定した引張り破断伸度50%以上を有し、かつASTM-D256に従って測定したアイゾット衝撃強度700 J/m以上を有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項2】 (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、実質的に直鎖状であり、ASTM-D1238に従って測定したメルトフローレート (315.5℃、5000 g 荷重) が250 g/10分以下である請求項1に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項3】 (b) オレフィン系樹脂が、(b)' α-オレフィン60~99重量%とα、β-不飽和カルボン酸のグリシジルエステル1~40重量%とを必須共重成分とするオレフィン系共重合体である請求項1または2のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項4】 (b) オレフィン系樹脂が、組成物中に平均粒子径0.5 μm以下で分散している請求項1~3の何れかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項5】 (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、(c) フェノール系、リン系化合物の中から選ばれた1種以上の酸化防止剤0.01~5重量部を配合してなる請求項1~4のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性、熱安定性、耐薬品性に優れると共に、高い柔軟性及び耐衝撃性を有し、射出成形に好適なポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンスルフィド樹脂(以下PPS樹脂と略す)は優れた耐熱性、熱安定性、耐薬品性、電気絶縁性、耐湿熱性などエンジニアリングプラスチックとしては好適な性質を有しており、射出成形用を中心として各種電気・電子部品、機械部品および自動車部品などに使用されている。

【0003】 しかし、PPS樹脂は、ナイロンやPBTなどの他のエンジニアリングプラスチックに比べ柔軟性が低く、その適用が限定されているのが現状であり、その改良が強く望まれている。

【0004】 PPS樹脂の柔軟性を改良する方法の一つとして、これまで各種の軟質樹脂等を溶融ブレンドする方法が検討されてきた。例えば、特開昭59-167040号公報には水素化SBRコポリマーを添加する方法が開示され、また特開昭56-115355号公報にはジカルボン酸無水物水素化SBRコポリマーを添加する

方法が開示されている。しかしこれらのSBR系コポリマーはPPS樹脂との混和性が低く、十分な柔軟性改良効果が得られない。特開昭61-21156号公報には、α-オレフィン-グリシジルメタクリレート共重合体を添加する方法が開示されているが、該公報記載の発明においてアイゾット衝撃強度が700 J/m以上の組成物は得られていない。特開平4-159364号公報、特開平4-159365号公報には一定以上の熔融粘度を有し、かつ特定の末端基を有するPPS樹脂とα-オレフィン/α、β-不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体とからなる組成物が開示されているが、該公報記載の発明においても引張り破断伸度50%以上の組成物は得られていない。また特開平6-179791号公報、特開平6-299071号公報には、α-オレフィン(10~50重量%)とα、β-不飽和カルボン酸アルキルエステル(50~90重量%)及びこれらの合計量70~99.5重量%に対し、α、β-不飽和酸のグリシジルエステル0.5~30重量%からなる共重合体を含有せしめる組成物が開示されているが、アイゾット衝撃強度700 J/m以上の組成物は得られていない。

【0005】 一方、特開平1-306467号公報、特開平3-68656号公報、特開2000-198923号公報では、特定の構造を有するPPS樹脂及びオレフィン系共重合体を一定の割合で含有せしめることにより、高い柔軟性及び耐衝撃性を同時に達成することに成功しているが、700 J/m以上という極めて高度な耐衝撃性を達成した組成物は何れも軟質樹脂成分の含有量が多過ぎるために、PPSの特性である耐熱性、耐薬品性が悪化するという欠点を有していた。

【0006】 また、特開平11-100506号公報では、オレフィン系共重合体に加えてフェノール系、チオエーテル系、リン系の中から選ばれた1種以上の酸化防止剤を添加することにより、混練時あるいは成形時における熱劣化を押さえることにより、靱性を改良する方法が開示されている。しかしながら、700 J/m以上のアイゾット衝撃強度を有するような組成物までは得られていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来の樹脂より優れた柔軟性及び耐衝撃性のバランスを有し、かつPPS本来の特性である耐熱性、熱安定性、耐薬品性にも均衡して優れ、射出成形に好適であって構造体としても利用可能なポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を得ることを課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは上記の課題を解決すべく検討した結果、(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂に対し、(b) オレフィン系樹脂を主成分とする組成物においても、引張り破断伸度50%以

上、アイゾット衝撃強度700 J/m以上という柔軟性と耐衝撃性が高度にバランスし、かつ耐熱性、熱安定性、耐薬品性にも均衡して優れたPPS樹脂組成物が得られることを見出した。

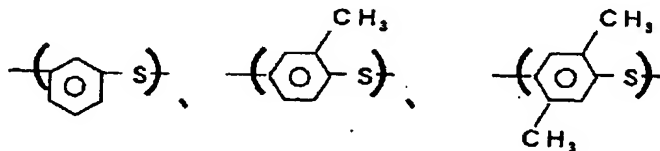
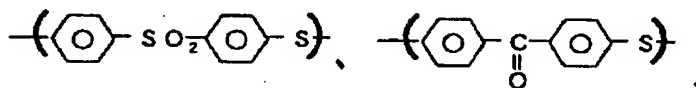
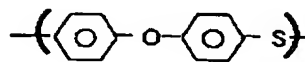
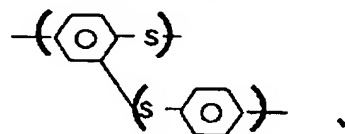
【0009】すなわち、本発明は、次の各項からなる。

1. (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂および(b) オレフィン系樹脂が組成物全体の80重量%以上を占め、(b)の含有量が(a)100重量部に対し、15~42重量部である樹脂組成物であって、かつ、温度23℃、相対湿度50%の条件下、ASTM-D638に従って測定した引張り破断伸度50%以上を有し、かつASTM-D256に従って測定したアイゾット衝撃強度700 J/m以上を有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物である。

2. (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、実質的に直鎖状であり、ASTM-D1238に従って測定したメルトフローレート(315.5℃、5000 g 荷重)が250 g/10分以下である上記1.に記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

3. (b) オレフィン系樹脂が、(b)' α-オレフィン60~99重量%とα、β-不飽和カルボン酸のグリシジルエステル1~40重量%を必須共重成分とするオレフィン系共重合体である上記1または2のいずれかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

4. (b) オレフィン系樹脂が、組成物中、平均粒子径0.5 μm以下で分散していることを特徴とする上記1~



【0015】PPS樹脂は一般に、特公昭45-3368号公報で代表される製造法により得られる比較的小さい重合体と、特公昭52-12240号公報で代表される製造法により得られる実質的に直鎖状で比較的高分子量の重合体などがあり、前記特公昭45-3368号公報記載の方法で得られた重合体においては、重合後酸素雰囲気下において加熱することによりあるいは過酸化剤などの架橋剤を添加して加熱することにより高重合度化して用いる

3の何れかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

5. (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、更に(c) フェノール系、リン系化合物の中から選ばれた1種以上の酸化防止剤0.01~5重量部を配合してなる上記1~4の何れかに記載のポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0011】(1) PPS樹脂

本発明で使用するPPS樹脂とは、構造式

【0012】

【化1】



で示される繰返し単位を含む重合体であり、耐熱性の点から70モル%以上、特に90モル%以上を含む重合体であることが好ましい。

【0013】PPS樹脂はその繰返し単位の30モル%未満を下記の構造式を有する繰返し単位などで構成することが可能である。

【0014】

【化2】

ことも可能である。

【0016】本発明においてはいかなる方法により得られたPPS樹脂を用いることも可能であるが、本発明の効果が顕著であることおよびPPS樹脂自体の靱性、柔軟性及び耐衝撃性が優れるという理由で前記特公昭52-12240号公報で代表される製造法により実質的に直鎖状で比較的高分子量の重合体が好ましく用いられる。

【0017】本発明で用いられるPPS樹脂は、上記重

合工程を経て生成した後、酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄を施されたものであることが好ましい。

【0018】酸処理を行う場合は次のとおりである。本発明でPPS樹脂の酸処理に用いる酸は、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸および塩酸がより好ましく用いられるが、硝酸のようなPPS樹脂を分解、劣化させるものは好ましくない。酸処理の方法は、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。例えば、酢酸を用いる場合、PH4の水溶液を80～90℃に加熱した中にPPS樹脂粉末を浸漬し、30分間攪拌することにより十分な効果が得られる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを物理的に除去するため、水または温水で数回洗浄することが必要である。洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で、蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【0019】熱水処理を行う場合は次のとおりである。本発明において使用するPPS樹脂を熱水処理するにあたり、熱水の温度を100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上、特に好ましくは170℃以上とすることが重要であり、100℃未満ではPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果が小さいため好ましくない。本発明の熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多い方が好ましいが、通常、水1に対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。また、処理の雰囲気は、末端基の分解は好ましくないもので、これを回避するため不活性雰囲気下とすることが望ましい。さらに、この熱水処理操作を終えたPPS樹脂は、残留している成分を除去するため温水で数回洗浄するのが好ましい。

【0020】有機溶媒で洗浄する場合は次のとおりである。本発明でPPS樹脂の洗浄に用いる有機溶媒は、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレ

ン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用が特に好ましい、また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなる程洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。また、洗浄時間についても特に制限はない。洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常5分間以上洗浄することにより十分な効果が得られる。また連続式で洗浄することも可能である。

【0021】重合により生成したPPS樹脂を有機溶媒で洗浄するのみで十分であるが、本発明の効果をさらに発揮させるために、水洗浄または温水洗浄と組み合わせるのが好ましい。また、N-メチルピロリドンなどの高沸点水溶性有機溶媒を用いた場合は、有機溶媒洗浄後、水または温水で洗浄することにより、残存有機溶媒の除去が容易に行えて好ましい。これらの洗浄に用いる水は蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【0022】本発明において用いるPPS樹脂は、実質的に直鎖状のものが好ましいが、その熔融粘度は、得られる組成物の柔軟性及び耐衝撃性を高度にバランスさせるためには、ASTM-D1238に従って測定したメルトフローレート(315.5℃、5000g荷重)が250g/10分以下であるものが好ましく、特に150g/10分以下であるものがより好ましく用いられる。

#### 【0023】(2) オレフィン系樹脂

次に本発明で用いる(b)オレフィン系樹脂とは、オレフィンを(共)重合した重合体であり、具体的には、オレフィン系(共)重合体、およびそれらにエポキシ基、酸無水物基、カルボン酸金属錯体などの官能基を有する単量体成分(以下、官能基含有成分と略す。)を導入して得られるオレフィン系(共)重合体(変性オレフィン系(共)重合体)などが挙げられる。

【0024】本発明においてオレフィン系樹脂は1種類または2種以上で使用することも可能である。

【0025】オレフィン系重合体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、イソブチレンなどの $\alpha$ -オレフィン単独または2種以上を重合して得られる重合体、 $\alpha$ -オレフィンとアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸およびそのアルキルエステルとの共重合体などが挙げられる。オレフィン系重合体の好適な具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/アクリル酸メチル共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体、エチレン/メタクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸ブチル共重合体などが挙げられる。

【0026】また、オレフィン系重合体には40重量%以下で、かつ本発明の目的を損なわない範囲で、さらに共重合可能な他の不飽和モノマ、例えば、ビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリルおよびスチレンなどを共重合せしめてもよい。

【0027】変性オレフィン系重合体にエポキシ基、酸無水物基、カルボン酸金属錯体などの官能基を有する単量体成分を導入するための官能基含有成分の例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの酸無水物基を含有する単量体、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジルなどのエポキシ基を含有する単量体、カルボン酸金属錯体などを含有する単量体が挙げられる。

【0028】これら官能基含有成分を導入する方法は特に制限なく、共重合せしめたり、オレフィン重合体にラジカル開始剤を用いてグラフト導入する方法を用いることができる。

【0029】官能基を含有する単量体成分の導入量は変性オレフィン系重合体全体に対して0.001~40モル%、好ましくは0.01~35モル%の範囲内であるのが適当である。

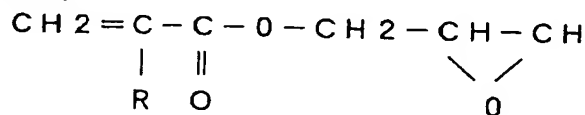
【0030】本発明で特に有用なオレフィン系重合体にエポキシ基、酸無水物基、カルボン酸金属錯体などの官能基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン共重合体としては、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須共重合成分とするオレフィン系共重合体、 $\alpha$ -オレフィンと酸無水物基を含有する単量体を必須共重合成分とするオレフィン系共重合体および $\alpha$ -オレフィンとカルボン酸金属錯体を必須共重合成分とするオレフィン系共重合体が好ましく挙げられる。また、これら共重合体にはさらに、アクリル

酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびそのアルキルエステル等を共重合することも可能である。

【0031】本発明においては特に $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須成分とするオレフィン系共重合体の使用が好ましく、中でも、(b)'  $\alpha$ -オレフィン60~99重量%と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステル1~40重量%を必須共重合成分とするオレフィン系共重合体が好ましい。上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとしては、

【0032】

【化3】



(Rは水素原子または低級アルキル基を示す)で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルおよびエタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、中でもメタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。

【0033】 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須共重合成分とするオレフィン系共重合体の具体例としては、エチレン/プロピレン-g-メタクリル酸グリシジル共重合体("g"はグラフトを表す、以下同じ)、エチレン/ブテン-1-g-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体が好ましく用いられる。

【0034】 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を必須共重合成分とするオレフィン系共重合体における $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は衝撃特性向上効果の点から、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の合計に対して1.0重量%以上であることが好ましく、押出安定性、成形性及び機械的特性の点から40重量%以下であることが好ましい。特に3~30重量%が好ましい。具体例としては、エチレン/メタクリル酸グリシジルの70~97重量%/3~30重量%の割合で含有する共重合体が好ましく用いられる。

【0035】また、 $\alpha$ -オレフィンと酸無水物基を含有する単量体を必須共重合成分とするオレフィン系共重合

体の具体例としては、エチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/ブテン-1-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸メチル-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸エチル-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/メタクリル酸エチル-g-無水マレイン酸共重合体が挙げられ、 $\alpha$ -オレフィンとカルボン酸金属錯体を必須共重成分とするオレフィン系共重合体の具体例としては、エチレン/メタクリル酸共重合体の亜鉛錯体、エチレン/メタクリル酸共重合体のマグネシウム錯体、エチレン/メタクリル酸共重合体のナトリウム錯体などを挙げることができる。

【0036】本発明においては、上記の如く、(b)' $\alpha$ -オレフィン60~99重量%と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステル1~40重量%を必須共重成分とするオレフィン系共重合体の使用が好ましいが、中でも、かかる共重合体と、エポキシ基、酸無水物基、カルボン酸金属錯体のいずれの官能基も有しないオレフィン系(共)重合体を併用することが好ましい。例えば、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/プロピレン共重合体などが好ましく用いられる。かかる官能基を有しないオレフィン系(共)重合体としては、高い柔軟性を有することから、メルトフローレートが比較的低いものが好ましく、特に3g/10分(ASTM-D1238、190℃、2160g荷重)以下のものが好ましい。

【0037】また、かかる(b)'と官能基を有しないオレフィン系(共)重合体を併用する場合の併用割合は、両者の合計に対し、(b)'成分が10~40重量%、官能基を有しないオレフィン系(共)重合体が90~60重量%であることが好ましい。

【0038】本発明のPPS樹脂組成物は、PPS樹脂本来の高い耐熱性、熱安定性、耐薬品性を損なわないためには、(a)PPS樹脂および(b)オレフィン系樹脂の合計量が組成物全体の80重量%以上であることが必要であり、90重量%以上であることが好ましい。

【0039】また、PPS樹脂の柔軟性及び耐衝撃性を改良するために添加するオレフィン系樹脂の配合割合は、PPS樹脂100重量部に対して、15~42重量部であり、好ましくは、20~35重量部である。オレフィン系樹脂が15重量部より小さすぎると柔軟性及び耐衝撃性の改良効果が得にくく、逆に、42重量部より多すぎるとPPS樹脂本来の耐熱性、熱安定性、耐薬品性が損なわれるばかりでなく、熔融混練時の増粘が大きくなり、射出成形性が損なわれる傾向が生じるため、好ましくない。

【0040】本発明のPPS樹脂組成物は、さらに以下に説明するような酸化防止剤あるいはその他の添加剤を配合することが可能である。

【0041】(3)酸化防止剤

更に本発明においては、高い耐熱性及び熱安定性を保持するために、PPS樹脂100重量部に対して、フェノール系、リン系化合物の中から選ばれた1種以上の酸化防止剤を含有せしめることが好ましい。かかる酸化防止剤の配合量は、耐熱改良効果の点からは0.01重量部以上であることが好ましく、成型時に発生するガス成分の観点からは、5重量部以下が好ましい。また、フェノール系及びリン系酸化防止剤を併用して使用することは、特に耐熱性及び熱安定性保持効果が大きく好ましい。

【0042】フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物が好ましく用いられ、具体例としては、トリエチレングリコールビス[3-*t*-ブチル-(5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-s-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、*n*-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,9-ビス[2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0043】中でも、エステル型高分子ヒンダードフェノールタイプが好ましく、具体的には、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス[2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが好ましく用いられる。

【0044】次にリン系酸化防止剤としては、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*n*-ミルフェニル)パ

ンタエリスリトールジホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－４，４’－ビスフェニレンホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリフェニルホスファイト、３，５－ジブチル－４－ヒドロキシベンジルホスフォネートジエチルエステルなどが挙げられる。

【００４５】中でも、ＰＰＳ樹脂のコンパウンド中に酸化防止剤の揮発や分解を少なくするために、酸化防止剤の融点が高いものが好ましく、具体的にはビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－クミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトなどが好ましく用いられる。

#### 【００４６】（４）その他の添加物

さらに、本発明のＰＰＳ樹脂組成物には本発明の効果を損なわない範囲において、オレフィン系樹脂以外の樹脂を添加することが可能である。例えば、柔軟性の高い熱可塑性樹脂を少量添加することにより柔軟性及び耐衝撃性を更に改良することが可能である。但し、この量が組成物全体２０重量％を超えるとＰＰＳ樹脂本来の高い耐熱性、熱安定性、耐薬品性が損なわれるため好ましくなく、特に１０重量％以下の添加が好ましく使用される。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリルサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂などが挙げられる。また、改質を目的として、以下のような化合物の添加が可能である。イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン系化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、モンタン酸ワックス類、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミ等の金属石鹸、エチレンジアミン・ステアリン酸・セバシン酸重宿合物、シリコン系化合物などの離型剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、その他、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などの通常の添加剤を配合することができる。上記化合物は何れも組成物全体の２０重量％を超えるとＰＰＳ樹脂本来の特性が損なわれるため好ましくなく、１０重量％以下、更

に好ましくは１重量％以下の添加がよい。

【００４７】本発明において有機シランなどのカップリング剤を配合することは、冷熱性をさらに高める上で好ましい。上記有機シランの配合量は（Ａ）ＰＰＳ樹脂１００重量部に対して、０．１～３重量部であり、好ましくは０．５～２．５重量部である。

【００４８】本発明のＰＰＳ樹脂組成物は、柔軟性及び耐衝撃性の高度バランスを得るために、温度２３℃、相対湿度５０％の条件下、ASTM-D638に従って測定した引張り破断伸度５０％以上、かつASTM-D256に従って測定したノッチ付きアイゾット衝撃強度７００Ｊ／ｍ以上となるように、上記ＰＰＳ樹脂及びエラストマーの種類及び量とコンパウンド条件を調整したものである。ここで評価に使用する試験片は、シリンドー温度３２０℃、金型温度１３０℃の条件で射出成形することにより得たものである。更に、この調整においては、ＰＰＳ樹脂本来の特性を損なわないために、より少ないオレフィン系樹脂量によって、より高い柔軟性及び耐衝撃性を得る必要がある。そのためには、オレフィン系樹脂が、ＰＰＳ樹脂組成物中、平均粒子径０．５μｍ以下で分散していることが好ましく、更に０．３μｍ以下で分散していることがより好ましい。ここでいう平均粒子径とは、上記と同じ条件でASTM１号ダンベル片を成形し、その中心部から－２０℃にて０．１μｍ以下の薄片をダンベル片の断面積方向に切削し、透過型電子顕微鏡で観察した際の任意の１００ヶのオレフィン系樹脂の分散部分について、まずそれぞれの最大径と最小径を測定して平均値を求め、その後それらの平均値を求めた数平均粒子径である。

【００４９】混練機は、単軸、２軸の押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、及びミキシングロールなど通常公知の熔融混練機に供給して２８０～３８０℃の温度で混練する方法などを代表例として挙げることができるが、オレフィン系共重合体の分散形態を上述の如くコントロールするためには、せん断力を比較的強くした方が好ましい。具体的には、２軸押出機を使用して、混合時の樹脂温度が３２０～３８０℃となるように混練する方法などを好ましく用いることができる。この際、原料の混合順序には特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により熔融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により熔融混練し更に残りの原材料を配合し熔融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは２軸の押出機により熔融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法など、いずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形前に添加して成形に供することも勿論可能である。

【００５０】本発明の樹脂組成物は、柔軟性及び耐衝撃性が優れると共に、耐熱性、熱安定性、耐薬品性にも均



衡して優れ、射出成形体用途に特に有用である。また該特徴を活かして、電気電子、一般機器、自動車用のパイプ、ケース等の構造体、金属インサート成形物品などにも適している。

#### 【0051】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0052】以下の実施例において、材料特性については下記の方法により行った。また熱安定性の指標としてMFR保持率、耐熱性の指標として80℃曲げ弾性率、耐薬品性の指標として耐油性（重量増加率）を以下の方法で測定した。

【MFR】測定温度315.5℃、5000g荷重とし、ASTM-D1238-86に準ずる方法で測定した。

【オレフィン系樹脂平均粒子径】ASTM1号ダンベル片を成形し、その中心部から-20℃にて0.1μm以下の薄片を切削し、透過型電子顕微鏡で観察した際の任意の100ヶのエラストマー分散部分について、まずそれぞれの最大径と最小径を測定して平均値を求め、その後それらの数平均値を求めた。

【引張り破断伸度】ASTM-D638に従った。

【アイゾット衝撃強度】成形によりノッチを付け、ASTM-D256に従ってノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。

【80℃曲げ弾性率】ASTM-D790に従い、80℃にて測定した。

【MFR保持率、MF60/MF5】測定温度315.5℃、5,000g荷重とし、ASTM-D1238-86に準ずる方法で、滞留時間5分のMFR (MF5)及び滞留時間60分のMFR (MF60)をそれぞれ測定し、MF60/MF5を%により表示した。滞留により増粘した場合は、低い値を示し、粘度低下した場合は10%以上となる。

【耐油性】ASTM1号ダンベル片を成形し、冷凍機油（JIS2種、ISO56 日本サン石油製 スニソSG）中、100℃にて70時間浸漬後、重量変化を測定し、重量増加率を%で表示した。

#### 【0053】参考例1 PPS-1の調整

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム9水塩6.005kg（25モル）、酢酸ナトリウム0.656kg（8モル）およびN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）5kgを仕込み、窒素を通じながら徐々に205℃まで昇温し、水3.6リットルを留出した。次に反応容器を180℃に冷却後、1,4-ジクロロベンゼン3.727kg（25.35モル）ならびにNMP3.7kgを加えて、窒素下に密閉し、225℃まで昇温して5時間反応後、270℃まで昇温し3時間反応した。冷却後、反応生成物を温水で5回洗浄した。次に100℃に加熱されたNMP10kg中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、さらに熱湯で数回洗浄した。これを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液

25リットル中に投入し、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、濾過のpHが7になるまで約90℃のイオン交換水で洗浄後、80℃で24時間減圧乾燥して、MFR100（g/10min）のPPS-1を得た。

#### 【0054】参考例2 PPS-2の調整

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム9水塩6.005kg（25モル）、酢酸ナトリウム0.656kg（8モル）およびN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）5kgを仕込み、窒素を通じながら徐々に205℃まで昇温し、水3.6リットルを留出した。次に反応容器を180℃に冷却後、1,4-ジクロロベンゼン3.756kg（25.55モル）ならびにNMP3.7kgを加えて、窒素下に密閉し、270℃まで昇温後、270℃で2.5時間反応した。冷却後、反応生成物を温水で5回洗浄した。次に100℃に加熱されたNMP10kg中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、さらに熱湯で数回洗浄した。これを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液25リットル中に投入し、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、濾過のpHが7になるまで約90℃のイオン交換水で洗浄後、80℃で24時間減圧乾燥して、MFR300（g/10min）のPPS-2を得た。

#### 【0055】実施例1～6

表1に示す各成分を表1に示す割合でドライブレンドした後、東芝機械（株）製2軸押出機TEM58で、シリンダー温度290～320℃に設定し、250rpmのスクリュウ回転にて熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。熔融混練時の樹脂温度は、355℃であった。120℃で1晩乾燥したペレットを用い、MFR保持率の測定を行った。また、シリンダー温度320℃、金型温度130℃にて射出成形し、各種試験片を作成した。得られた試験片を用いて、オレフィン系樹脂平均粒子径の測定、引張り伸度、アイゾット衝撃強度、80℃曲げ弾性率、耐油性の評価を行った。結果を表1に示す。結果から明かなように、何れもオレフィン系樹脂は0.5μm以下に微分散しており、高い引張り伸度、アイゾット衝撃強度を有し、柔軟性、耐衝撃性に優れることが解る。また同時に耐熱性、熱安定性、耐薬品性に均衡して優れており、極めて実用性が高く、構造体等の用途にも適した材料であることが判明した。

#### 【0056】比較例1～2

参考例1のPPSのみ、または15重量部未満のオレフィン系樹脂を使用し、実施例1と同様なペレタイズ、評価を行い、結果を表1に示した。引張り伸度、アイゾット衝撃強度は、何れも低く、柔軟性、耐衝撃性に劣った材料であった。

#### 比較例3

MFR3.5g/10分の官能基を有しないオレフィン系樹脂を使用した以外は、実施例1と同様なペレタイズ、評価を行い、結果を表1に示した。引張り伸度、ア



イゾット衝撃強度は何れも低く、柔軟性、耐衝撃性に劣った材料であった。

【0057】比較例4

2軸押出機で100rpmのスクリー回転にて熔融混練し、樹脂温度が、320～323℃であったこと以外は実施例2と同様に行った。結果を表1に示した。混練条件が悪くオレフィンが充分分散せず、引張り伸度に劣る結果となった。

【0058】比較例5～7

42重量部を越えるオレフィン系樹脂を使用し、実施例1と同様なペレタイズ、評価を行い、結果を表1に示した。オレフィン系樹脂の配合割合が本発明で規定した範囲を外れると、柔軟性と衝撃性は比較的優れたものが得られても、本発明で解決すべき課題のうち、耐熱性、耐薬品性の点で劣るものしか得られない。すなわち、80℃

曲げ弾性率が低く耐熱性に劣り、また冷凍機油に対する重量増加率が大きく耐薬品性にも劣った材料であった。

【0059】比較例8

42重量部を越えるオレフィン系樹脂、及び組成物全体の20重量%を超えるオレフィン系樹脂以外の樹脂を使用し、実施例1と同様なペレタイズ、評価を行い、結果を表1に示した。上記の如く各成分の配合割合が本発明で規定した範囲を外れると、柔軟性と衝撃性は比較的優れたものが得られても、本発明で解決すべき課題のうち耐薬品性の点で劣るものしか得られない。すなわち、冷凍機油に対する重量増加率が極めて大きく耐薬品性にも劣った材料であった。

【0060】

【表1】

			実施例										比較例							
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8				
PPS樹脂	PPS-1	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
	PPS-2	重量部																		
オレフィン系樹脂	オレフィン-1	重量部	6	6	6	9	10	12		5	6	9	15	29	25	11				
	オレフィン-2	重量部																		
	オレフィン-3	重量部	12	12	19	16	15	20					16	30		42				
	オレフィン-4	重量部													14					
	オレフィン-5	重量部																		
酸化防止剤	フェノール系-1	重量部	0.2			0.2	0.2	0.4		0.2	0.2		0.3		0.5					
	フェノール系-2	重量部			0.3															
結晶核剤	リン系-1	重量部	0.2			0.2	0.2	0.4		0.2	0.2		0.3							
	PEEK	重量部	0.05	0.05	0.05	0.05		0.05												
その他樹脂	ナイロン12	重量部																		
オレフィン系共重合体平均粒子径		μm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.6	0.2	0.3	0.3	0.2				
引張り破断強度		%	50	50	80	80	75	100	6	12	30	45	65	65	120	150				
アイソット衝撃強度		J/m	700	700	740	730	770	720	38	60	450	750	690	730	700	864				
80℃曲げ弾性率		Mpa	1700	1700	1350	1400	1400	1100	3500	2100	1600	1300	900	930	750	1200				
MFR保持率	MF60/MF5	%	90	50	80	85	85	85	90	140	100	85	80	85	90	75				
耐油性	重量増加率	%	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.2	0	0	0.02	0.05	0.8	1	1.4	6.2				

参考例1~2に記載のPPS樹脂  
 エチレン/グリンジルメタクリレート=88/12重量%共重合体  
 エチレン/1-ブテン共重合体 密度864Kg/m<sup>3</sup> MFR=3.5g/10分 (荷重2180g, 190℃, ASTMD1238に準じる方法)  
 エチレン/1-ブテン共重合体 密度861Kg/m<sup>3</sup> MFR=0.5g/10分 (荷重2180g, 190℃, ASTMD1238に準じる方法)  
 エチレン/プロピレン=85/15モル%共重合体  
 無水マレイン酸(0.5wt%)グラフト変性エチレン/ブテン共重合体  
 3, 9-ビス[2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-  
 2, 4, 8, 10-テトラオキススピロ[5, 5]ウンデカン  
 ベンタエリスリチルトラキス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]  
 ビス(2, 4-ジ-ジ-クミルフェニル)ベンタエリスリトール-ジ-ホスファイト  
 ポリエーテルエーテルケトン 溶解粘度, 0.38~0.50KN・s/m<sup>2</sup> (AMG/VX/12)  
 東レ(株)社製 "アミラン" CM5051F

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、熱安定性、耐薬品性に優れると共に、高い柔軟性及び耐衝撃性を有 \*

40\*し、射出成形に好適なポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 石王 敦

愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東  
 レ株式会社名古屋事業場内

Fターム(参考) 4J002 BB052 BB072 BB102 BB142  
 BB152 BB172 BB212 BN032  
 CN011 EJ016 EJ036 EJ046  
 EJ066 EW066 EW086 FD076